

特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

出願番号 特願平3-512376

(平成4年8月6日発行)

Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号  
C 08 F 10/00  
4/G46  
4/647

部門(区分) 3(3)  
審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

A1	(11) 国際公開番号 WO 92/01723
	(43) 国際公開日 1992年2月6日(06.02.1992)

(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日		PCT/JP91/00983 1991年7月24日(24.07.91)	(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国Kついでのみ) 杉本 敏一(SUGIMOTO, Ryuichi)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市取石3-4-2-232 Osaka, (JP) 浅沼 正(ASANUMA, Tadashi)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市取石3-4-1-133 Osaka, (JP) 岩谷 勉(IWATANI, Tutomu)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市加茂4-7-4-444 Osaka, (JP) 竹内克己(TAKEUCHI, Katsumi)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市加茂4-10-11 Osaka, (JP) 内田 祐(UOHIDA, Osamu)(JP/JP) 〒592 大阪府高石市鎮西7-4-33 Osaka, (JP)
(30) 優先権データ			(74) 代理人 弁護士 若林 忠(WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号 Tokyo, (JP)			(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), JP, KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.
			添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : CATALYST FOR  $\alpha$ -OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF POLY- $\alpha$ -OLEFIN THEREWITH

(54) 発明の名称  $\alpha$ -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法

(57) Abstract

A process for polymerizing  $\alpha$ -olefin by using a catalytic system prepared by bringing a reaction product of a halogenated metallocene compound with an organometallic compound into contact with a compound which forms a stable anion when reacted with the reaction product. A polyolefin can be obtained at a high catalytic activity by using an inexpensive catalyst by this process.

註) この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係がありません。

(57) 要約

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物を更にハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法である。

本発明の方法を実施することにより安価な触媒を用いて、触媒当たり高活性でポリオレフィンを得ることができる。

α-オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ-  
α-オレフィンの製造方法

# 技 術 分 野

本発明はα-オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ-α-オレフィンの製造方法に関する。詳しくは、ハロゲン化メタロセン化合物を用いた新規な触媒系と、その触媒を用いて触媒単位量当り高活性でポリ-α-オレフィンを製造する方法に関する。

# 背 景 技 術

オレフィンの重合触媒として、共役π電子を有する基、特にシクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物と、トリアルキルアルミニウムと水の反応で得られるアルキルアルミノキサンとを組合せたものが知られている。例えば、特開昭58-19309にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムシクロリドと、メチルアルミノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。また特開昭61-130314、特開昭61-264010、特開平1-301704および特開平2-41303にはアイソタクチックポリ-α-オレフィンもしくはシンジオタクチックポリ-α-オレフィンの製造方法及びこれらの立体規則性ポリ-α-オレフィンを製造するための重合触媒が開示されているが、開示

くはその誘導体を配位子として有する金属化合物と、プロトンを与えることができるカチオンを有する安定アニオンを供与する化合物とから形成されるイオンペア型のメタロセン錯体がオレフィンについて重合活性を有する事を報告している。更に、Zambelli等はMacromolecules, 1989年22巻2186-2189頁にシクロペンタジエニル基の誘導体を配位子として有するジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムを組合せた触媒によりプロピレンが重合してアイソタクチックポリプロピレンが得られることを報告しており、この場合も活性種はイオンペア型のメタロセン化合物と考えられている。

さらにMarks等はLangmuir, 1988年4巻5号1212-1214頁に、シクロペンタジエニル誘導体を配位子として有するジメチルジルコニウム錯体を、1000℃前後で熱処理して完全に脱水したアルミナ上に担持した触媒がエチレンについて重合活性を示す事を報告している。この触媒系もカチオン性メタロセン化合物となっているものと考えられている。しかし、この方法では、エチレンに関する記述は見られるが、α-オレフィンに関する記述はなされていない。

特開昭58-19309等が開示されているメタロセン化合物とアルキルアルミノキサンとの組合せ触媒によるオレフィンの重合方法は遷移金属単位当たりの

されている触媒系はいずれもアルミノキサンを助触媒とするものである。

一方、従来からアルミノキサンを使用しない均一系チーグラナーナック触媒の研究も行われており、この触媒は活性は低いものの、オレフィンについて重合活性を有していることが知られている。この触媒の活性種はカチオン性メタロセン化合物あるいはイオンペア形のメタロセン錯体であると考えられている。

最近では、シクロペンタジエンまたはその誘導体を配位子として有する単離されたカチオン性メタロセン化合物が、助触媒としてのメチルアルミノキサンが共存しなくとも、単独でオレフィンについて重合活性を有することが報告されている。

例えば、R.F.JORDAN等はJ.Am.Chem.Soc., 1986年108巻7410~7411頁にテトラフェニルボランをアニオンとして有し、2つのシクロペンタジエニル基とメチル基を配位子として有するジルコニウムカチオン錯体が、テトラヒドロフランのようなドナーを配位子とすることにより単離され、単離された錯体が塩化メチレン中でエチレンの重合活性を示す事を報告している。

また、Turner等はJ.Am.Chem.Soc., 1989年111巻2728~2729頁、特表平1-501950および特表平1-502036にプロトンと反応することができる最低一つの置換基を含むシクロペンタジエニル基もし

重合活性が高いという特徴がある。しかしこれらの方法ではメタロセン化合物単位当たりの重合活性は高いものの高価なアルミノキサンを大量に使用するため、アルミノキサン単位当たりの重合活性はあまり大きくない。そのため重合体の生産コストが高くなるという問題があり、さらに重合後の生成重合体からアルミノキサンを除去することがたいへん困難で、ポリマー中に触媒残渣が多量に残るという問題があった。

一方、R.F.JORDAN等およびTURNER等の方法ではアルキルアルミノキサンを使用せず、カチオン性のジルコニウム錯体を触媒としているので上記したアルキルアルミノキサンに関する問題はなくなるが、これらの触媒系はアルキルアルミノキサンを使用する触媒系に較べるとオレフィンについての重合活性が非常に小さく、しかも炭素原子数3以上のα-オレフィンを重合させることができないものも多い。さらにこれらの方法ではシクロロ錯体をメチルリチウムやメチルグリニャール試薬などの高価なアルキル化試薬を用いてアルキル化することによって得られるジメチル錯体等を用いる必要があり、かつアルキル化の収量の点でも問題があった。従って触媒の生産コストが高くなるという問題があった。さらにこれらのアルキル化されたメタロセン化合物は不安定で、特に炭化水素溶媒などに溶解した溶媒中では、極微量の水分や酸素等の不純物あ

るいは光によって容易に分解してしまうので指紋としての保存が困難で、重合を行なうたびにメタロセン溶液を調製する必要がある。また重合時にモノマーや溶媒中に含まれる不純物を極力少なくしなければならない。チーグラール系の触媒を用いてオレフィンを重合させる場合、有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物でモノマーおよび／または溶媒を処理することによりこれらに含まれている不純物を除去することも可能である。この方法をこれらイオンペアー系触媒を用いる場合に適用することは可能であり、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーおよび／または溶媒を用いると、オレフィンについての重合活性がこれらの触媒でもある程度向上するが、それでもアルキルアルミノキサンを助触媒として用いる組合せ触媒系と比較すると活性が劣る。またZanbell等の方法は前述のとおりトリメチルアルミニウムと昇化ジメチルアルミニウムとジルコニウム錯体よりなる触媒系でプロピレンを重合させてアイソタクチックポリプロピレンを得る方法で、高価なアルミノキサンやジメチル錯体を用いてはいない。しかしながら、弗素含有有機金属化合物を用いており、また重合活性がきわめて小さい。塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素を反応溶媒として用いることによりその重合活性はやや向上するがそれでもまだ低く、かつハロゲン化炭化水素は毒性がある

るので好ましい溶媒とは言えない。

#### 発明の開示

本発明者らは上記諸問題を解決してアルキルアルミノキサンを使用しないでしかも高活性でα-オレフィンを重合させることのできる安定な触媒系について鋭意探索して本発明を完成した。即ち本発明は、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とするα-オレフィンの重合方法である。

#### 図面の簡単な説明

第1図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのプロトンNMRスペクトルである。第2図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルであり、第2図において、(a)は全体図、(b)は部分拡大図である。第3図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第4図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)

ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して240時間放置した後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第5図はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル錯体のプロトンNMRスペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる触媒系のハロゲン化メタロセン化合物は下記式(I)または(II)で表わされる化合物が例示される。



式中、AおよびBまたはA'およびB'は互いに同じか異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、Rは側鎖を有してもよい2価の直鎖状飽和炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されている残基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

A、B、A'またはB'で表される不飽和炭化水素残基としては炭素原子数5ないし50の単環、あるいは多環の共役π電子を有する基が例示でき、具体的にはシクロペンタジエニルもしくはその一部または全部の水素が炭素原子数1ないし10の炭化水素残基で置換したもの(ここで炭化水素残基はその末端が再びそのシクロペンタジエニル環に結合した構造であっても良く、また炭化水素残基の炭素原子の一部が周期律表第14族の原子で置き換えられた置換基や、ハロゲンでも良い)、あるいはインデニル、フルオレニルなどの多環芳香族炭化水素残基もしくはその水素の一部または全部が炭素原子数1ないし10の炭化水素残基で置換したものなどが例示される。

Rで表される2価の基としては下記式(III)で表されるメチレン基またはそのメチレン基の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されたシリレン基、ゲルミレン基、スタニレン基となっているものが例示される。



(式中R'は水素原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素残基を表しそれぞれのR'は同じでも異なっても良く、n、m、p、qは0ないし4の整数でかつ式  $1 \leq n + m + p + q \leq 4$  を満足させる整数を表す。)

一般式(1)で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシ  
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、  
(シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエ  
ニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジ  
エニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (トリ  
エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シ  
クロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタ  
ジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライ  
ド、(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブ  
チルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(シ  
クロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル)  
ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニ  
ル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジク  
ロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (セ-ブ  
チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライ  
ド、(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニ  
ル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペン  
タジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニ  
ル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペン

タジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウム

ムジクロライド。

また、ジルコニウム原子の代りにチタニウム原子またはハフニウム原子に置えた錯体、さらに塩素原子の代りに臭素原子、フッ素原子または炭素原子に置えた錯体が挙げられる。

また一般式(Ⅱ)で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライ

シクロペンタジエニル) (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジクロロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウム

ド、エチレンビス(イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フェニルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 7-ジメトキシ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(シクロペ

シクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(エチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン(エチルシクロペンタ

ジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (4, 5-メチレンフェナントレン) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチル錫シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド。

このほかに架橋部分エチレン基の代りにイソプロピリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、1, 4-シクロペンタン-ジ-イリデン基、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は2つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した置換基であり、水素原子またはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル等の炭素原子数1~10の炭化水素残基であり、これらは互いに同じかあるいは異なるものであってもよい。

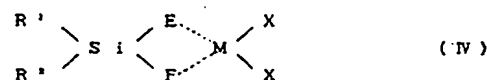
また、Xは弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

一般式 (IV) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジ-セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4

1, 4-シクロヘキサ-ジ-インデン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基等が結合した2価の基が挙げられる。またジルコニウム原子の代りにチタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さらにクロライドの代りにプロマイド、ヨーダイド、フルオライドに変えた錯体が挙げられる。

本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物として、さらに下記式 (IV) で表される化合物が例示される。



式中、EおよびFは炭素原子数1~10の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として有する2置換または3置換シクロペンタジエニル基を示し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は2つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異なる水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素残基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

EおよびFとしてはシクロペンタジエニル基の一部の水素が炭素原子数1~10の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子と置き換わった2置換または3置換シクロペンタジエニル基が例示される。

-ジフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-フェニルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタ

ジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (ヒープチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等が挙げられ、この他にジメチレンシリレン基の代りにメチルフェニルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジベンジルシリレン基等が結合したものが挙げられる。またジルコニウム原子の代わりにチタニウム原子及びハフニウム原子に置換した錯体、さらにクロライドの代わりにブロマイド、ヨーダイド、フルオライドに置換した錯体が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物は周期表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっているものがあるが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、

イド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理する方法としては特に制限はなく、両者を単に混合するだけでよい。通常ハロゲン化メタロセン化合物は固体であり、有機金属化合物は液状または固体が多いので炭化水素溶媒中で処理するのが好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物等が例示される。

上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。中でも炭素原子数が2以上のアルキル残基が少なくとも1個結合したアルキルアルミニウム化合物が好適に用いられる。

金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブレンアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロラ

ハロゲン化メタロセン化合物のこれらの炭化水素溶媒に対する溶解度は通常非常に低いが、有機金属化合物を加えて処理すると、接触反応によって生成するハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物は炭化水素溶媒に易溶であり、非常に高濃度でも均一溶液となる。さらに好ましいことにはこのようにして得られたハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物が該炭化水素溶媒中で光や熱あるいは少量の不純物に対して非常に安定であることが見いだされた。炭化水素溶媒中の該反応生成物は、ハロゲン化メタロセン化合物をアルキル化試薬でアルキル化して得られるアルキルメタロセン化合物が炭化水素溶媒中で不安定であるのに反して、きわめて安定で、長期間保存しておいてもメタロセン化合物が分解して不溶物が生成したり、またオレフィンの重合触媒として用いても活性が低下したり不活性になってしまう様なことがないので溶液として長期間の保存を行うことが可能である。この反応で生成する反応物の性質は今の所明白にはなっていないが、単純にハロゲン化メタロセン化合物が有機金属化合物によってアルキル化されたアルキルメタロセン化合物が生成しているだけではないことは、上記した炭化水素溶媒中での安定性の違いからも明らかである。例えばハロゲン化メタロセン化合物であるジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロ



また従来のアルキルメタロセン化合物を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させる場合にはメタロセン化合物を安定アニオンとなる化合物と接触させても触媒活性がすぐに始まらず1分から15分あるいはそれ以上の長さの誘導期間があり、その後急激に重合反応が始まることが知られている。しかしながら本発明のようにハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させる場合にはそのような現象は観察されず、安定アニオンとなる化合物と接触させると同時に重合反応が始まる。このこ

[Q] . [Y] .- (v)

とは本発明の活性種と、アルキルメタロセン化合物を用いた場合に形成される活性種が異なるためと考えられる。

ハロゲン化メタロセン化合物に対する有機金属化合物の使用割合としては1~1000モル倍、好ましくは2~500モル倍である。処理温度は特に限定されないが、通常は-20~100℃の温度で行うことが好ましい。またこれらの混合物を保存する時の温度も特に限定はされないが、同様に-20~100℃の温度で保存することが好ましい。

処理時間は特に限定する必要はなく、両者が溶液である場合には均一に混合し終わった時点で良く、不溶物が存在する場合には、それらが溶媒に溶け終わった後ならばいつでも使用できる。もちろん上述のように、そのまま使用時まで保存しておき、必要に応じて使用することも可能である。また、炭化水素溶媒中の反応物の濃度は前述のとおりかなり高濃度にしても安定なので特に限定する必要はないが、通常メタロセン化合物基準のモル濃度として、 $10^{-2}$ ないし1モル/l、好ましくは $10^{-3} \sim 0.1$ モル/lである。

本発明で用いる、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる化合物は、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であ

ウム、また銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

また、Yはイオン性化合物のアニオン成分であり、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的にはテトラフェニルホウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(ヒープチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(ヒープチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(ヒープチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、

ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られるもののうち、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や、固体酸として知られている金属酸化物等が挙げられる。具体的にはハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機酸化物等が例示される。

本発明において用いられるハロゲン化マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等少なくとも1つのハロゲン原子を分子内に有するマグネシウム化合物が挙げられる。

フェニルマグネシウム、ビストリフェニルメチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、臭化ブチルマグネシウム、ヨウ化ブチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、塩化シクロヘキシルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、臭化ステリルマグネシウム等のグリニャール試薬等の化合物が挙げられる。この様な、有機マグネシウム化合物をハロゲン化する化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、四臭化炭素、ヨードホルム、ジプロモメタン、イソプロピルクロライド、イソブチルクロライド、ペンジルクロライド、トリフェニルクロライド、イソプロピルブロマイド、イソブチルヨードライド、ペンジルブロマイド、トリフェニルヨードライド、ペンザルジクロライド、ベンゾトリクロライド等の有機ハロゲン化物、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ほう素、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化バナジウム、四塩化矽素、塩化りん、塩化チオニル等の無機塩化物やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、等のハロゲンが挙げられる。

有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する時に、重合容器中で下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物に

ハロゲン化マグネシウム化合物は表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用することができ、通常工業的に入手可能な $1\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $25\text{ m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物もそのまま使用することができるが、粉碎等の処理によってその表面積を $30\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300\text{ m}^2/\text{g}$ としたものを使用するとさらに好ましい。ここでいう表面積とは島津製作所製高速比表面積/細孔分布測定装置ASAP-2000を使用して窒素分子を吸着分子としてBET多点法により求めた比表面積である。

表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300\text{ m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物は通常工業的に入手できる表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものをさらに粉碎したり、一度溶解してから再度析出させるなどの方法で合成することができる。また有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する方法も用いることができる。具体的な方法としては、これらの有機マグネシウム化合物の母液中に、有機マグネシウム化合物と反応してハロゲン化マグネシウム化合物を生成するハロゲン化剤を加えるだけでよい。ここで用いられる有機マグネシウム化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、ジフ

ハロゲン化剤として下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物とを反応させてinsituで安定なアニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウムを生成させてローレフィンと重合させることも可能である。



(式中 $\text{R}^1$ は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基を、 $\text{R}^2$ は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



(式中 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数1ないし20の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、Xはハロゲン原子を表す)

この場合にこれらの有機マグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物はいずれもハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として使用できるので、これらの有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を用いてハロゲン化メタロセン化合物を処理する時に有機金属化合物を過剰に用いて、過剰の有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物に対して有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物をinsituで反応させて安定なアニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウム化合物を生成させることが可能である。

すなわちハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を過剰に用いて、重合容器中に導入したのちさらに有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物を加えることによって、重合容器中でハロゲン化マグネシウムを生成させてオレフィンを重合させることができる。

本発明において用いられるルイス酸性無機酸化物としては通常、固体酸として工業的に入手可能な無機酸化物を使用できる。この様な無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア等が挙げられる。中でもアルミナやシリカマグネシアが好ましく使用される。ここでこれらの無機酸化物は水を含まず、しかも表面積ができるだけ大きい方が良く、通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の化合物を使用することが好ましく、特に好ましいものは表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の酸化アルミニウムである。表面積はハロゲン化マグネシウム化合物と同じ方法で測定したものである。表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機酸化物を使用すると、十分な活性が得られず、または $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の化合物を得ることは困難であり、これ以上表面積を大きくしても性能的には余り変わらぬ効果がない。またこれらの無機酸化物は予め脱水しておくことが必要である。これらの無機

本発明で非常に重要なのはハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応させた後に、これらの安定イオンを形成する化合物を接触させることである。この順序が違っている触媒系では $\alpha$ -オレフィンは全く重合しないか、重合しても活性が非常に低くなったりして重合の再現性が悪い。例えば従来のチーグラ系触媒を用いたオレフィンの重合で行われているように、モノマーや溶媒中に含まれる不純物を除去するために有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物で、重合に用いるモノマーや溶媒を処理する方法は、アルキルアルミニウムを用いると言う点では本発明の方法と共通であるが、添加する順番がメタロセン化合物と安定イオンを接触させた後、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーや溶媒を用いると言う順序になっている。そのためアルキルアルミニウムは単に清浄剤 (scavenger) として作用しているだけで、触媒となるものがモノマーや溶媒から除去されることによってある程度活性は改善されている。しかしこの方法は本発明とは明らかに異なっており、したがって本発明の触媒系に比べるとその重合活性は明らかに低い。またハロゲン化メタロセン化合物の代わりにアルキル化メタロセン化合物を使用して、本発明の手順で重合した場合も活性はかなり改良されるが、ハロゲン化メタロセン化合物を用いる本発明に較

酸化物を脱水する方法としては、これらの酸化物を $200^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理する方法や、熱処理したのちさらに酸化物を有機金属化合物で処理して脱水する方法が挙げられる。脱水処理に使用される有機金属化合物としてはアルミニウム、亜鉛、マグネシウム等の金属の化合物が用いられる。これらの有機金属化合物は金属原子に対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリアルなどの残基が結合しており、これが複数個の場合それらは同一であっても異なってもよいが、少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、酸素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが利用できる。

上記の安定アニオンを形成する化合物の使用量は、触媒に用いられる遷移金属化合物に対してイオン性化合物の場合は1ないし100モル倍好ましくは1ないし10モル倍、ハロゲン化マグネシウム化合物の場合は1ないし10000モル倍好ましくは1ないし5000モル倍、その他の親電子性化合物の場合は1ないし10000モル倍好ましくは1ないし5000モル倍である。

べると活性は低い。またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物を、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先だって、 $\alpha$ -オレフィンと接触させておくことは本発明の好ましい実施態様である。 $\alpha$ -オレフィンと接触させておいて、次に安定アニオンとなる化合物と接触させた触媒系を用いることにより重合はスムーズに進行し、また重合活性も向上する。

また、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物と安定アニオンとなる化合物を接触させる際に、安定アニオンとなる化合物の全量を一括して加えるのではなく、少なくとも2回以上に分割して添加することも本発明の実施態様の1つである。すなわち安定アニオンとなる化合物の1部を重合を始める前に添加して重合を開始し、反応中に残量を適当な間隔をおいて更に追加していくか、あるいは連続的に添加していくことである。このようにすることにより重合を長時間安定に行うことが可能となる。

本発明はまた得られる重合体の高比重を大きくし、粉体の性状を改良しさらに重合容器内に重合体の付着が生成することを防ぐ目的で、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分を用いる重合方法を提

案している。この場合安定アニオンとなる化合物との接触処理は重合条件下または重合前に行えばよい。

また同じ目的でハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持した固体触媒も使用できる。この場合にはあらかじめ有機金属化合物で処理した担体を用いてこれらの化合物を担持する必要がある。

本発明で用いられる担体化合物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、シリカマグネシア、ボロニア、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物や無機ハロゲン化物、無機水酸化物、あるいは炭酸塩、過塩素酸塩等の種々の金属塩、さらにはこれらの複合体が用いられる。さらに有機系の化合物である微粒状の高分子化合物等も用いることも出来る。これらの担体化合物は無水物が好ましく、従って担体化合物は無水物として工業的に得られるもの以外はあらかじめ乾燥しておくことが必要である。乾燥の方法は通常、真空中、あるいは乾燥した不活性ガス下で100℃～1000℃、好ましくは200℃～800℃で所定時間熱処理すればよい。

これらの担体化合物の大きさは通常直径が1  $\mu\text{m}$  ～ 0.1 mm程度のものが好ましく利用できる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化

特に制限はなく同様にして担体化合物と液相あるいは固相で接触させればよい。すなわち炭化水素化合物などの不活性な溶媒を使用して、担体化合物を懸濁させておき、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを溶液中に加えて攪拌する方法やボールミルや振動ミル等の粉碎機を用いて両成分を共粉碎する方法が挙げられる。

担体化合物を処理する有機金属化合物としては、周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっているもよいが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。たとえば、金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアル

合物で処理した反応物を担体上に担持する方法は特に制限はなく、接触処理した反応物と担体化合物を溶媒中あるいは固相で接触させればよい。これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、有機金属化合物を加えて攪拌する方法などが挙げられる。この処理に際し利用する溶媒としては例えば、プロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物やジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物あるいはエステル化合物も利用できる。また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いて共粉碎する方法がそのまま採用できる。またこの時、粉碎助剤として種々の化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。

またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持する場合は担体化合物をあらかじめ有機金属化合物で処理しておくことが必要である。担体化合物を有機金属化合物で処理する方法については

ミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブレンニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシ、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシ

ウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

またこの担体触媒を用いて重合する場合にはさらに有機金属化合物を併用することも好ましい。

また、安定アニオンとなる化合物をあらかじめマグネシウム化合物と接触させておいて、両者を含有する固体触媒成分として用いてもよい。ここでマグネシウム化合物としては上記安定アニオンとなる化合物と反応してそれを不活性化しないものであればどのようなものでも使用可能であり、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水素化マグネシウムなどの塩およびそれらの複合塩、さらにはシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物との複合体なども利用でき、これら化合物の大きさは通常直径1μm〜0.1mm程度のものが好ましく利用できる。

本発明におけるマグネシウム化合物は無水物が好ましく、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先立ってさらに焼成して用いることもでき、少なくともフリーの水は除去して用いるのが好ましい。また、安定アニオンとなる化合物をマグネシウム化合物と接触させて固体触媒成分とする方法については特に制限はな

く、溶媒中あるいは固相で接触させればよい。

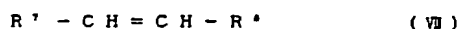
これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中にマグネシウム化合物を懸濁させておき、安定アニオンとなる化合物の溶液を加えて攪拌する方法などが挙げられる。

また、固相で接触させる方法としては共粉砕する方法が挙げられる。共粉砕の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いる方法がそのまま採用できる。また、粉砕助剤として種々の有機化合物を共粉砕条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。また、共粉砕物を溶剤で処理することも可能である。共粉砕の際の温度についても特に制限はないが−100〜100℃で、通常室温付近の温度で行えば良い。

また、担体上に担持された固体触媒を本発明のα-オレフィンの重合に用いる際に、重合反応を更に有機金属化合物の存在下で行わせると、該有機金属化合物が反応溶媒やモノマー中の不純物を除去する働きをするので好ましい。ここで使用される有機金属化合物としては、ハロゲン化メタロセン化合物を処理するのに用いたものと同じものが用いられる。

また、本発明においては、α-オレフィンの重合に際して内部オレフィンを存在させることによって生成するポリオレフィンの分子量の制御を行うことができ

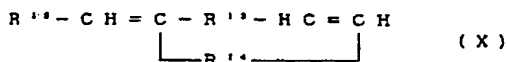
る。ここで用いる内部オレフィンとしては下記一般式(VII)、(IX)または(X)で表わされる炭素原子数4ないし20の不飽和炭化水素が好ましい。



(式中R'およびR''はそれぞれ炭素原子数1ないし17のアルキル炭化水素残基を表し、R'とR''とが結合して環状になっていてもよい。)



(式中R''およびR'''はそれぞれ炭素原子数1ないし14のアルキル炭化水素残基を表し、両者が結合して環状になっていてもよい。R''''は炭素原子数1ないし14のアルキレン炭化水素残基を表す)



(式中R'''およびR''''は炭素原子数1ないし14のアルキレン炭化水素残基、R''''は炭素原子数1ないし14のアルキル炭化水素残基を表す)

内部オレフィンの例としては具体的には2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセンなどの直鎖内部オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘブテン、ノルボルネン等の環状のオレフィン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデンノルボル

ネン等のジエンが挙げられる。これらの内部オレフィンの使用量としてはポリオレフィンの目的分子量により異なるが、通常はモノマーの1/100000〜1/10であり、これ以下では分子量の制御に効果的ではなく、またこれ以上多くしても活性の低下が大きくなるので実用的ではない。

本発明における触媒成分を用いて触媒の調製や重合あるいは処理に際し利用する溶剤としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘブタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、さらに塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物も利用できる。また溶剤自体が生成した遷移金属カチオン化合物に対して結合したり、強く配位して重合活性を不活性化しないならば、アニソールやジメチルアニリンなどのエーテルや活性水素を有しないアミンやニトリル、エステル化合物等も使用することができる。

この触媒成分を用いたα-オレフィンの重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或は実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。また重合に用いられる

$\alpha$ -オレフィンとしては炭素数2~25のオレフィンが例示され、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖 $\alpha$ -オレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐 $\alpha$ -オレフィンやシクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネン等の環状オレフィンが例示され、これらの $\alpha$ -オレフィンを単独重合あるいは相互の混合オレフィンを共重合させることができ、また必要に応じてジエンと共重合させることもできる。

重合温度および重合圧力としては、公知の方法で用いられる一般的な条件が用いられ、重合温度としては-20~150℃、重合圧力は常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>Gで行うことができる。

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

室温でイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド10mgを重水素化ベンゼン3mlに溶解し、その溶液1mlをNMRチューブを入れプロトンNMRを測定した。測定結果を

ニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム43mgを加えて混合した。1分経過後、ジルコニウム原子に対して珪素原子の割合が3モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)珪素12.8mgを加え、これを触媒とした。この触媒を直ちに上記オートクレーブ中に導入し、プロピレン圧を3 kg/cm<sup>2</sup>Gに保ちながら20℃で2時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー91.8gを得た。触媒中のジルコニウム1g当りのポリプロピレン生成量は218 kgであった。また<sup>13</sup>C-NMRによればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度(以下、 $\eta$ と記す)は1.14、1.2、4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比(以下、MW/MNと記す)は1.9であった。

#### 比較例1

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムでメチル化したイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル錯体のプロトンNMRを第5図に示す。

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに上記ジメ

チル錯体に示す。さらに別のNMRチューブに溶液1mlを取り、ジルコニウムに対して4モル倍量のトリエチルアルミニウムを加えたのちプロトンNMRを測定した。第2図は混合して10分後に測定したプロトンNMRのスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収はほとんど消失して、新しい吸収が現れた。

一方、残りの溶液1ml中にジルコニウムに対して10モル倍量のトリメチルアルミニウムを加えた。第3図は混合して10分後に測定したプロトンNMRのスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収ははっきり残っていて、ほとんどのメタロセン化合物は未反応のままであることが認められる。このトリメチルアルミニウムとの混合物を室温でさらに240時間保存して、再びプロトンNMRを測定した。結果を第4図に示すが、長時間放置しても元のハロゲン化メタロセン化合物の大部分が未反応のままに残っていることが認められる。

容積2.4のオートクレーブにトルエン1.4を装入し、ついでプロピレンを圧力が3 kg/cm<sup>2</sup>Gに達するまで加えた。

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン10mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミ

チル錯体2mgを用いた以外は実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。内容物を濾過し、80℃、70 mmHg abs. で8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン6.9gを得た。触媒中のジルコニウム1g当りのポリプロピレン生成量は164 kgに相当した。得られたポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、 $\eta$ は1.13、MW/MNは2.2であった。

#### 比較例2

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例1と同様にプロピレンの重合を行ってみたがポリマーは全く得られなかった。

#### 比較例3

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン10mlに溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)珪素12.8mgをトルエン10mlに溶解した溶液に加え、これを触媒成分溶液とした。

容積2.4のオートクレーブにトルエン1.4を装入し、さらにトリエチルアルミニウム43mgを加えた。ついでプロピレンを圧力が3 kg/cm<sup>2</sup>Gに達するまで加え、20℃に昇温してから上記触媒成分溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、以下実施例1と同

様にプロピレンの重合を行ったところ0.8gのポリマーを得たにすぎなかった。

#### 比較例4

トルエン10mlに溶解したトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル) 12.8mgを加え、更にトリエチルアルミニウム43mgを加えた。次いでプロピレンを加えて3kg/cm<sup>2</sup>Gとして、20℃に昇温してからイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン10mlに溶解した溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、実施例1と同様にプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例2

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド2mgとトリエチルアルミニウム43mgの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド10mgとジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム220mgを用いた他は実施例1と同様にプロピレンの重合を行ったところ60gのポリマーを得た。触媒中のジルコニウム1g当りのポリプロピレン生成量は28.5kgに相当した。得られたポリマーのアイソ

タクチックペンタッド分率は0.87であり、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例6

無水塩化マグネシウム(東邦チタン製、表面積9m<sup>2</sup>/g)20gとトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル) 3.5gおよびトルエン4mlを振動ミル(直径12mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉砕用ポット使用)に入れ17時間粉砕した。一方、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド4mgをトルエン10mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が400になるようにトリエチルアルミニウム425mgを加えて混合した。この混合溶液の全量と上記共粉砕物59.2mg(80mgのトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル) 3.5mg(ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が9.3モル倍)に相当)を十分に乾燥し酸素で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に酸素気流下で装入し、液状プロピレン1.5kgを加えて60℃で1時間重合した。未反応のプロピレンをバークして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを293g得た。(これは384kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相

当する。)。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.89であり、 $\eta$ は0.72、MW/MNは2.3であった。

#### 実施例3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム43mgに加え、トリイソブチルアルミニウム75mgを用いた他は実施例1と同様にプロピレンの重合を行ったところ105gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は1.18、シンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、MW/MNは2.3であった。

#### 実施例4

トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル) 12.8mgの代わりにトリ(ペンタフルオロフェニル) 25mg(ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が9モル倍)を用いた他は実施例1と同様にプロピレンの重合を行ったところ56gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は1.12、シンジオタクチックペンタッド分率は0.86であり、MW/MNは2.3であった。

#### 実施例5

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム43mgに加え、トリメチルアルミニウム28mgを用いた他は実施例1と同様にプロピレンの重合を行ったところ

得た。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、 $\eta$ は0.88、MW/MNは5.0であった。

#### 実施例7

トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル) 3.5gの代わりにトリ(ペンタフルオロフェニル) 7g(ジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が30モル倍)を用いて得た共粉砕物を用いた他は実施例6と同様にプロピレンの重合を行ったところ123gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は0.78、シンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、MW/MNは3.0であった。

#### 実施例8

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド4.0mgの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド4.0mgを用いた他は実施例6と同様にプロピレンの重合を行ったところ246gのポリマーを得た。得られたポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は0.80であり、 $\eta$ は0.50、MW/MNは2.8であった。

#### 実施例9

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が400モル倍になるようにトリエチルアルミニウム

425 mgに突えトリイソブチルアルミニウム740 mgを用いた他は実施例6と同様にプロピレンの重合を行ったところ351 gのパウダーを得た。パウダーの $\eta$ は0.88、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは3.5であった。

#### 実施例10

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積9 m<sup>2</sup>/g）10 gとトリエチルアルミニウム0.38 gを含むトルエン溶液1.9 mlを混合して振動ミル（直径12 mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉砕用ボット使用）に入れ17時間粉砕した。さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素2.2 gと、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド0.4 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g（20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当）中に溶解したものを振動ミル中に加えて更に4時間共粉砕した。上記共粉砕物200 mg（27 mgのトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素と5.0 mgのイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60℃で2時間重合した。未反応のプロピ

レンをバージして内容物を取りだし、乾燥してポリマーを265 g得た。（これは252 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、 $\eta$ は0.78、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例11

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素2.2 gの代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）配素2.4 gを用いた他は実施例10と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒200 mg（29 mgのトリ（ペンタフルオロフェニル）配素と5.0 mgのイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを使用してプロピレン重合を行ったところ、108 gのパウダーを得た。パウダーの $\eta$ は0.79、シンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、MW/MNは2.7であった。またかさ比重は0.30 g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例12

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド0.4 gの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウ

ムジクロリド0.4 gを用いた他は実施例10と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒200 mg（27 mgのトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素と5.0 mgのエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを使用してプロピレン重合を行ったところ、215 gのパウダーを得た。パウダーの $\eta$ は0.49、アイソタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは3.5であった。またかさ比重は0.31 g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例13

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに突えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例6と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ308 gのパウダーを得た。パウダーの $\eta$ は0.80、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは2.5であった。またかさ比重は0.32 g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例14

配素置換した2000 mlの四つ口フラスコに減圧下600℃で6時間熱処理したγ-アルミナ50 gを入

れ、1000 mlのトルエンを加えて攪拌しながらトリメチルアルミニウム5.0 gを含むトルエン溶液25 mlを滴下した。室温で17時間攪拌したのちガラスフィルターで濾過してペンタン50 mlで3回洗浄して減圧下で乾燥した。配素置換した2000 mlの四つ口フラスコにこのトリメチルアルミニウムで処理したγ-アルミナ10 gを入れ、100 mlのトルエンを加えて攪拌しながらトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素2.2 gと、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド0.2 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g（20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当）中に溶解したものを滴下した。室温で1時間攪拌したのち溶液を減圧下で留去して残物をペンタン50 mlで3回洗浄して減圧下で乾燥した。この処理物200 mg（34 mgのトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）配素と3.1 mgのイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60℃で2時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだし、乾燥してポリマーを220 g得た。（これは337 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相



当する。)。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、 $\eta$ は0.79、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.6であった。またかさ比重は0.32 g/mlであり、重合物の重合機型への付着は少なかった。

#### 実施例 15

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド1.5 mgをトルエン10 mlに溶解し、トリエチルアルミニウム7.8 mgを加え触媒とした。次いで、容積2 Lのオートクレーブにトルエン1 Lを装入し、上記触媒を挿入した。プロピレンを加えて20℃で3 kg/cm<sup>2</sup>-Gとしたのち、別に用意したトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素6.42 mgをトルエン10 mlに溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し20℃で3 kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ちながら重合を行った。60分間重合した後トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素6.42 mgをトルエン10 mlに溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し、さらに60分間重合した。この重合において、急激な反応は見られず、温度コントロールも容易に行えた。ついで濾過、乾燥してポリマー121 gを得た(これは382 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する)。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は

0.88であり、 $\eta$ は1.21、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.2であった。

#### 実施例 16

実施例15において初期のトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素12.8 mgを全量一括して加え、途中で追加しなかった他は実施例15と同様にプロピレンの重合を行ったところ、トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素を添加した直後に急激な重合反応が起こったが60分間重合した後はプロピレンの吸収が殆ど見られなくなった。さらに60分間重合を続け、ついで濾過、乾燥してポリマーを93.7 gを得た(これは296 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する)。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.87であり、 $\eta$ は1.16、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.1であった。

#### 実施例 17

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド2 mgとトリエチルアルミニウム7.8 mgを用い、またトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素10.7 mgを40 mlのトルエンに溶解して初期に4分の1の量を用いて重合を開始した後、30分毎に4分の1の量を加えて行った他は実施例15と同様にして重合を行っ

た。この重合において、急激な反応は見られず、プロピレンの吸収も一定していた。2時間重合した後、濾過、乾燥してポリマーを129 gを得た(これは306 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する)。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.90であり、 $\eta$ は1.10、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.3であった。

#### 実施例 18

トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素の代わりにトリ(ペンタフルオロフェニル)遷素を初期に10 mgと60分後に15 mgを用いた他は実施例15と同様にして重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して61 gのパウダーを得た(これは193 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する)。パウダーの $\eta$ は1.15、シンジオタクチックペンタッド分率は0.87であり、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.2であった。

#### 実施例 19

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド10 mgをトルエン10 mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム215 mgを加えて混合し、触媒としてこの混合物の5分の1をトルエン1 Lを入れた容

積2 Lのオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力が3 kg/cm<sup>2</sup>-Gとして、さらにジルコニウム原子に対して遷素原子の割合が2.3モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)遷素9.7 mgをトルエン10 mlに溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を3 kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ちながら20℃で2時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー159.6 gを得た。触媒中のジルコニウム1 g当たりのポリプロピレン生成量は379 kgであった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.89であり、 $\eta$ は1.21、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.0であった。

ついで上記イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのトルエン溶液を室温で1ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して161 gのパウダーを得た(これは382 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する)。パウダーの $\eta$ は1.20、シンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、 $\text{MW}/\text{MN}$ は2.1であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

#### 比較例 5

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg をトルエン 10 ml に溶解し、触媒としてこの溶液の 5 分の 1 を取り、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg を加えて混合した。この混合液をトルエン 1 ml を入れた容積 2 ml のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 9.7 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら  $20^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 156.1 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は  $37.0 \text{ kg}$  であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 $\eta$  は 1.20、 $\text{MW}/\text{MN}$  は 2.0 であった。

ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行ったところ重合活性は見られなかつ

た。ムのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して 105 g のパウダーを得た（これは  $24.9 \text{ kg}$  ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する）。パウダーの  $\eta$  は 0.72、アイソタクチックペンタッド分率は 0.91 であり、 $\text{MW}/\text{MN}$  は 2.2 であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

#### 実施例 21

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを  $37.5 \text{ mg}$  用いた他は実施例 19 と同様にして触媒溶液を調製して、プロピレンの重合を行ったところ  $19.3 \text{ g}$  のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.17、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 $\text{MW}/\text{MN}$  は 2.1 であった。

このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムのトルエン混合溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

#### 実施例 22

溶媒としてトルエンの代わりにシクロヘキサンをを用いた他は実施例 19 と同様にして触媒溶液を調製し

た。

#### 実施例 20

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデン）ジルコニウムジクロリド 10 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム  $21.5 \text{ mg}$  を加えて混合し、触媒としてこの混合物の 5 分の 1 をトルエン 1 ml を入れた容積 2 ml のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  として、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 9.7 mg の代わりにメチルアルミノキサラン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1） $55.0 \text{ mg}$  をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら  $20^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 110 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は  $25.8 \text{ kg}$  であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は 0.92 であり、 $\eta$  は 0.70、 $\text{MW}/\text{MN}$  は 2.2 であった。

ついで上記エチレンビス（テトラヒドロインデン）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウ

を、プロピレンの重合を行ったところ  $7.0 \text{ g}$  のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.41、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.87 であり、 $\text{MW}/\text{MN}$  は 2.2 であった。このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのシクロヘキサノール溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

#### 実施例 23

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド  $2.2 \text{ g}$  にトリエチルアルミニウム  $6.64 \text{ g}$  を含むシクロヘキサノール溶液  $15 \text{ ml}$  を加えた。室温で 24 時間攪拌した後  $-78^\circ\text{C}$  に冷却してさらに 24 時間静置した。この溶液をガラスフィルターで濾過することにより少量の不溶物を取り除いて均一の混合溶液を得た。

窒素置換した  $200 \text{ ml}$  の四つ口フラスコに減圧下  $60^\circ\text{C}$  で 6 時間熱処理した  $\gamma$ -アルミナ  $5 \text{ g}$  を入れ、 $25 \text{ ml}$  のトルエンを加えて攪拌しながら上記反応混合液  $5 \text{ ml}$  を滴下した。室温で 24 時間攪拌したのちガラスフィルターで濾過してペンタン  $50 \text{ ml}$  で 3 回洗浄して減圧下で乾燥した。 $\gamma$ -アルミナ上に担持しなかった可溶分を除き、更に残った不溶分をペンタン  $50 \text{ ml}$  で 3 回洗浄して減圧下で乾燥することにより固

体触媒成分を得た。この固体触媒成分100mg(3mgのイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドに相当)とトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)珪素80mgとトリエチルアルミニウム400mgを充分に乾燥し窒素で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて60℃に加熱して重合を1時間続けた。

未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだし、60℃で70mmHgで8時間乾燥してパウダー183gを得た。(これは290kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する)。また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.80であり、 $\eta$ は0.78、MW/MNは2.1であった。またかさ比重は0.27g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例24

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド1.95gを用いた他は実施例23と同様にして固体触媒成分を合成し、プロピレンの重合を行ったところパウダー98.8gを得た。13C-NMRによればアイソタクチックペンタッド分率は0.80であ

のプロピレンをバージして内容物を取りだし、60℃で70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン15gを得た。(これは1.8kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.73であり、 $\eta$ は0.46、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例27

実施例26で使用した物と同じアルミナを200℃で熱処理した後、トルエン溶液中でトリエチルアルミニウムと(アルミナ10gに対して1gを使用して)反応させて可溶分をグラスフィルターで濾過して除き、さらにトルエンで2回洗浄してから減圧で乾燥させた。このアルミナ1gを用いた他は実施例26と同様にして重合を行ったところ、ポリマー35gを得た。(これは4.2kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 比較例6

表面積が10m<sup>2</sup>/gの $\alpha$ -アルミナを用いた他は実施例26と同様にして重合を行ったところ、ポリマー1gを得た。(これは0.1kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。また13C-NMRに

り、 $\eta$ は0.40、MW/MNは2.3であった。またかさ比重は0.24g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例25

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにしてトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例23と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、195gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は0.76、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは2.6であった。またかさ比重は0.24g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例26

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに減圧下1000℃で熱処理したアルミナ(アエロジルアルミニウムオキサイド-L、日本エアロジル社(株)製 表面積9.5.8m<sup>2</sup>/g)1gを加え触媒とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応

よればシンジオタクチックペンタッド分率は0.75であり、 $\eta$ は0.42、MW/MNは2.7であった。

#### 比較例7

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例26と同様に重合したがポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例26

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド10mgを用いてトリエチルアルミニウムを0.22gを用いた他は実施例26と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー16gを得た(これは7.5kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。13C-NMRによればアイソタクチックペンタッド分率は0.72であり、 $\eta$ は0.42、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例29

300mlのオートクレーブにプロピレンの代わりにブテン-1 50gを用いて重合時間を6時間とした他は実施例26と同様にしてブテン-1の重合を行ったところポリマー7.2gを得た。13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.79

であり、 $\eta$ は0.20、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例30

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）2gを加え触媒成分とした。次いで十分に乾燥し真空で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを10g得た。（これは1.2kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.79であり、 $\eta$ は0.43、MW/MNは2.5であった。

#### 比較例8

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例30と同様に重合したがポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例31

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ

レニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）2gを加え触媒成分とした。次いで十分に乾燥し真空で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを156g得た。（これは18.5kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例32

実施例32と同様にして粉砕用ポット中に無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）20g、ジフェニルジメトキシシラン2gとデカン3mlを加え、34時間粉砕した。粉砕物の表面積は $172\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この粉砕したマグネシウム化合物2gを用いた他は実施例32と同様にして重合を行ったところ、白色粉末状ポリプロピレンを70g得た。（これは8.3kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 実施例34

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgとトリエチルアルミニウム0.22g

レニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgを用いてトリエチルアルミニウムを0.22gを用いた他は実施例30と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー6gを得た（これは0.7kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。 $^{13}\text{C-NMR}$ によればアイソタクチックペンタッド分率は0.86であり、 $\eta$ は0.52、MW/MNは2.4であった。

#### 実施例32

直径12mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉砕用ポット中に窒素気流下で塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）20g、トルエン4mlを加え、39時間粉砕した。粉砕物の表面積は $110\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに上記粉砕マグネシウム化合物2gを加え触媒成分とした。次いで十分に乾燥し真空で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを160g得た。（これは72.7kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。ポリマーの $\eta$ は0.38、アイソタクチックペンタッド分率は0.82であり、MW/MNは2.6であった。

を用いた他は実施例32と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ160gのポリマーを得た（これは72.7kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。ポリマーの $\eta$ は0.38、アイソタクチックペンタッド分率は0.82であり、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例35

ジフェニルジメトキシシランに宛えトリエチルアルミニウムを1.50g用いて粉砕を行った。粉砕物の表面積は $107\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この粉砕物を用いて実施例32と同様にして重合を行ったところ、155gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は0.61、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例36

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、*n*-ブチルエチルマグネシウム2.32gを含む*n*-ヘプタン溶液（商品名MAGALA BEW、東ソーアクト（株）社製）19.5mlを加えた。次いで十分に乾燥し真空で置換した内容積5Lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記混合物を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加え、さらにジエチルアルミニウムクロリド5.06gを含むトルエン

ン溶液 3.4. 9 ml を加えて 60℃ に加熱して重合を 2 時間行った。未反応のプロピレンをバースして内容物を取りだし、60℃、70 mmHg で 8 時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを 17.2 g を得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.78 であり、 $\eta$  は 0.65、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 37

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代え、ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 36 と同様にして重合を行ったところ、33.6 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 0.25、アイソタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 38

内容積 2.4 のオートクレーブにトルエン 1 リットル、ノルボルネン 0.75 ml を加え、さらにイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 mg をトルエン溶液中で反応させたものをオートクレーブに装入した。ついで

また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.82、MW/MN は 2.1 であった。

#### 実施例 40

重合の際、ノルボルネンを 1.5 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 5.3 g 得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.73、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 41

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 1 mg をトルエン 10 ml に溶解し、ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 2.3 mg を加え触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を  $3\text{ kg/cm}^2\text{G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 5.1 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3\text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら 20℃ で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 1.56 g を得た（これは 6.90 kg ポリプロピレン/ジルコニ

ロピレンを加えて圧力を  $3\text{ kg/cm}^2\text{G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して酸素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3\text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら 20℃ で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 1.05 g を得た。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.93、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 275 ppm であった。

#### 比較例 9

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）1.34 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素を用いなかった他は実施例 38 と同様にして重合を行ったところ、10.2 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.10、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.92 であり、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 10620 ppm であった。

#### 実施例 39

重合の際、ノルボルネンを 1.0 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 8.0 g 得た。

ウム 1 g に相当する。）。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は 0.97 であり、 $\eta$  は 1.02、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分の量は 100 ppm であった。

#### 比較例 10

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）0.27 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素を用いなかった他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、3.5 g のポリマーを得た（これは 1.55 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポリマーの  $\eta$  は 1.46、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分は 5500 ppm であった。

#### 実施例 42

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリルビス（2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 4.0 mg をトルエン 10 ml に溶解し触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を

3 kg/cm<sup>2</sup>として、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素 10 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、4.7 g のポリマーを得た（これは 10.8 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する）。ポリマーの  $\eta$  は 1.52、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.4 であった。

#### 比較例 11

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエンル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液を加えて触媒成分とした。次いで容積 2 リットルのオートクレーブ中にトルエン 1 リットルを装入し、さらにトリエチルアルミニウム 4.6 mg を加えてから上記触媒成分を装入した他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、5 g のポリマーを得た（これは 11 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する）。ポリマーの  $\eta$  は 0.98、アイソタクチックペンタッド分率は 0.97 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 比較例 12

タッド分率は 0.96 であり、MW/MN は 2.4 であった。

#### 実施例 45

イソプロピル（シクロペンタジエンル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリイソブチルアルミニウム 7.5 mg を加えて混合し、この混合物をトルエン 1 l を入れた容積 2 l のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>として、さらにジルコニウム原子に対して珪素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら 20℃で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 19.3 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 4.58 kg であった。また <sup>13</sup>C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 1.17、MW/MN は 2.1 であった。

一方、これと比較のため次のごとく操作した。

イソプロピル（シクロペンタジエンル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 4.6 mg を加えてトルエン 1 リットルを装入した内容積 2 リットルのオートクレーブ中に装入した。プロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>としてジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエンル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例 43

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに代入トリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 1.88 g のパウダーを得た。パウダーの  $\eta$  は 1.20、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.3 であった。

#### 実施例 44

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素に代入トリ（ペンタフルオロフェニル）珪素を 10.8 mg を用いた他は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 5.6 g のパウダーを得た。パウダーの  $\eta$  は 1.01、アイソタクチックペン

タッド分率は 0.96 であり、MW/MN は 2.4 であった。

ついでこの触媒成分をトルエン 1 l を入れた容積 2 l のオートクレーブに装入した。プロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>として 20℃で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 29.4 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 6.8 kg であった。また <sup>13</sup>C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 $\eta$  は 1.16、MW/MN は 2.2 であった。

この様にイソプロピル（シクロペンタジエンル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの反応物を、それがトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素と接触する前にプロピレンと接触させることで重合活性が大幅に向上することがわかる。

#### 実施例 46

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 4.3 mg を用いてさらにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモ

ル比がジルコニウム原子に対する珪素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム 9.7 mg を使用した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 160 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 380 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.91 であり、 $\eta$  は 1.24、 $MW/MN$  は 2.0 であった。

#### 実施例 47

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 43 mg を用いてさらにジルコニウム原子に対するガリウム原子のモル比がジルコニウム原子に対する珪素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）珪素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）ガリウム 10.1 mg を使用した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 184 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 437 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリ

マーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.91 であり、 $\eta$  は 1.22、 $MW/MN$  は 2.0 であった。

#### 実施例 48

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりに *n*-ブチルエチルマグネシウム 10.2 mg を含む *n*-ヘプタン溶液（商品名 MAGALA BEM、東ソーアグロ（株）社製）を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1 g を入れた容積 2 g のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 32 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 116 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 275 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 1.07、 $MW/MN$  は 2.2 であった。

一方、これと比較のため *n*-ブチルエチルマグネシウムを用いなかった他は同様にプロピレンの重合を行ったが 2 g のポリマーが得られたに過ぎなかった。

#### 実施例 49

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ

レニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりにジエチル亜鉛 11.4 mg を含む *n*-ヘプタン溶液を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1 g を入れた容積 2 g のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 32 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 22.7 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 54 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 $\eta$  は 1.14、 $MW/MN$  は 2.1 であった。

#### 請 求 の 範 囲

1. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触処理させてなる触媒を用いることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

2. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式 (I) または (II) で表わされる化合物である請求の範囲 1 に記載の方法。



(式中、A および B または A' および B' は互いに同じかあるいは異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、R は側鎖を有してもよい 2 価の直鎖状炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子もしくは錫原子で置換されている残基を、X はハロゲン原子を、M

はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

3. 安定アニオンとなる化合物を、あらかじめそれをマグネシウム化合物と接触させてなる固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。

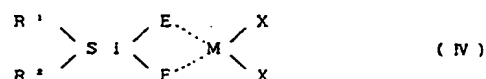
4. 安定アニオンとなる化合物を2回以上に分割して用いる請求の範囲1に記載の方法。

5. ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。

6. 安定アニオンとなる化合物として表面積が30ないし300 $\text{m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲1に記載の方法。

7. 安定アニオンとなる化合物と接触させる前に、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物をオレフィンで処理する請求の範囲1に記載の方法。

8. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式(IV)で表される化合物である請求の範囲1に記載の方法。



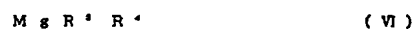
(式中、EおよびFは炭素原子数1~10の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として

有する2置換または3置換シクロペンタジエニル基を示し、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は2つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異なる水素原子または炭素原子数1ないし10の炭化水素残基を、Xはハロゲン原子を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

9. 安定アニオンとなる化合物として表面積が15ないし300 $\text{m}^2/\text{g}$ の、水を含有しない酸化アルミニウムを用いる請求の範囲1に記載の方法。

10. 安定アニオンとなる化合物として表面積が1ないし25 $\text{m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲1に記載の方法。

11. ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物または下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物を用いて、安定アニオンとなる化合物として、下記式(VI)で表される有機マグネシウム化合物と下記式(VII)で表される有機アルミニウム化合物との反応物を用いる請求の範囲1に記載の方法。



(式中 $\text{R}^3$ は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基を、 $\text{R}^4$ は炭素原子数1ないし20の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



(式中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数1ないし20の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、Xはハロゲン原子を表す)

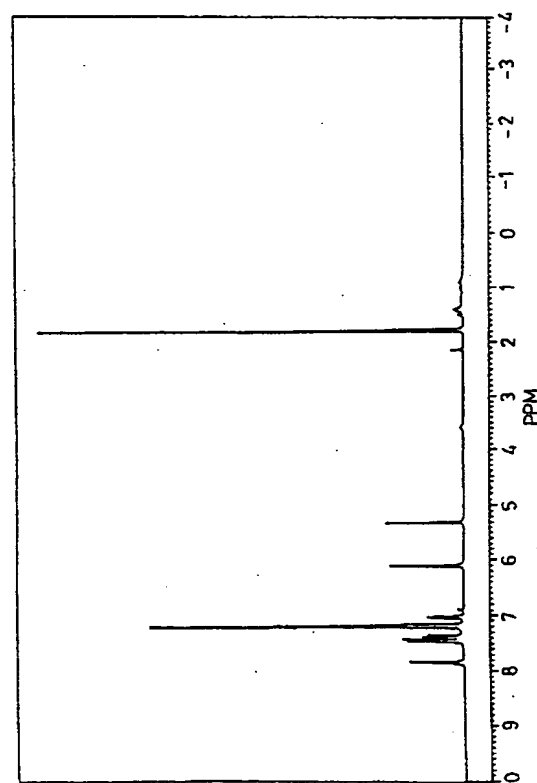
12. ハロゲン化メタロセン化合物が式(II)で表され、かつ $\text{A}'$ と $\text{B}'$ とが互いに異なっている非対称な配位子であって、かつ重合を内部オレフィンの存在下に行う請求の範囲2に記載の方法。

13. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と、安定アニオンとなる化合物とを、有機金属化合物で処理した担体上に担持していることを特徴とする固体のオレフィンの重合触媒。

14. 請求の範囲13に記載の重合触媒を用い、有機金属化合物の存在下あるいは不存在下に重合させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

15. ハロゲン化メタロセン化合物を炭化水素化合物溶媒中に有機アルミニウム化合物と混合した溶液として保存するハロゲン化メタロセン化合物溶液の保存方法。

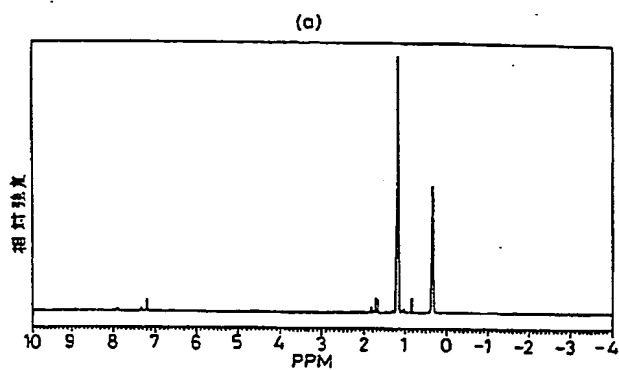
図1



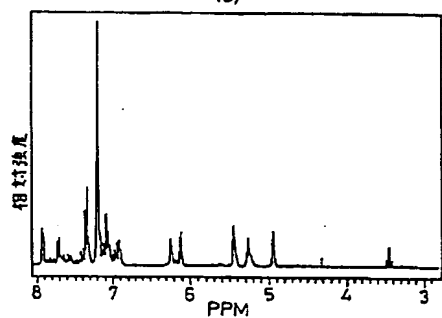
相対強度



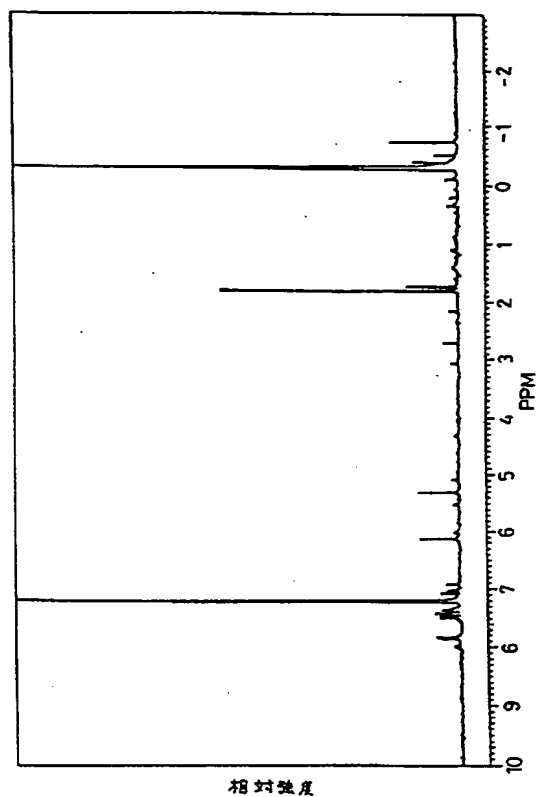
第 2 图



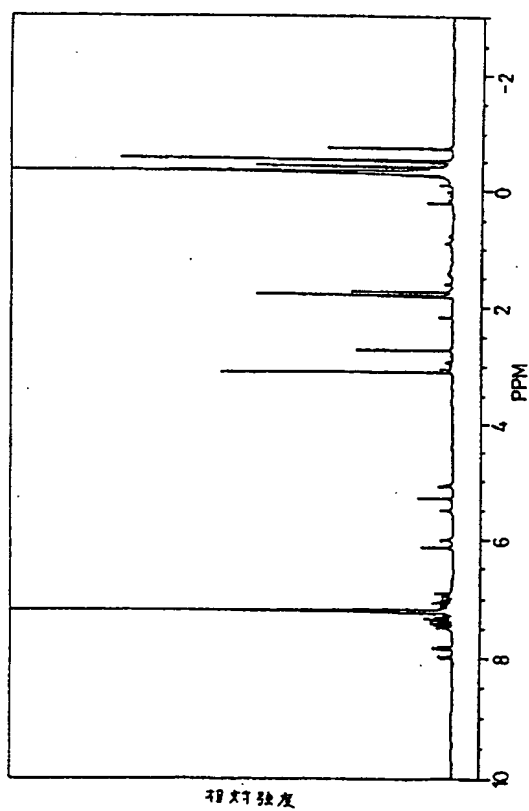
(b)



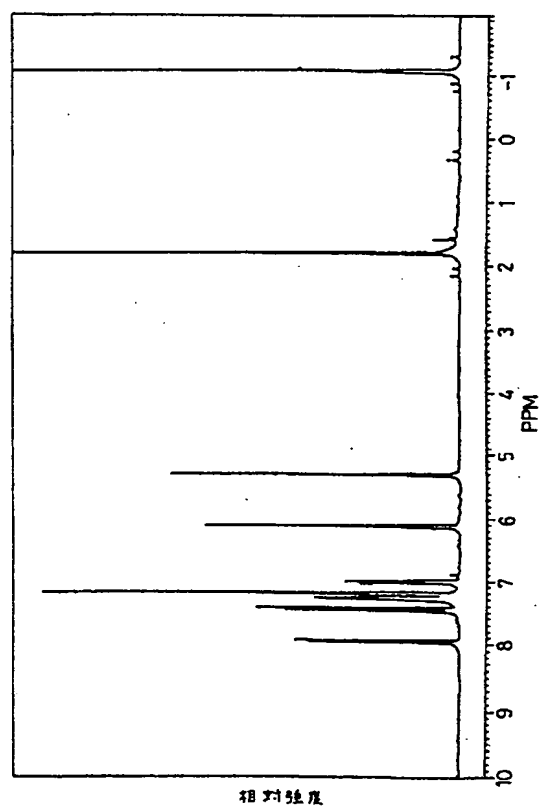
第 3 图



第 4 图



第 5 图



[illegible][illegible]

8. 既述する目的に附する文獻（第2ページから7ページ）	
9. 本表を添付し、既述の目的を達成するため、その作成する資料の名称	該資料範囲の通知

ANP. A. 277003&WO. A1. 88/5792  
AAU. A. 8812345&NO. A. 8804298  
ADK. 8806489&PT. A. 86671  
&PI. A. 8804486&HU. A. T52791

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)12月8日

【国際公開番号】WO92/01723

【年通号数】

【出願番号】特願平3-512376

【国際特許分類第6版】

C08F 10/00

4/646

4/647

【F I】

C08F 10/00

4/646

4/647

# 手続補正書

平成10年7月8日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成3年特許第512376号

## 2. 補正をする者

名称との関係 特許出願人

名称 三井化学株式会社

## 3. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号

第16階和ビル8階

氏名 芥見 正 (7021) 若林 忠

電話 (3585) 1882

## 4. 補正対象書類名

明細書

## 5. 補正対象項目名

明細書

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第15ページ第5-8行に「エチレン (シクロペンタジエン) (ペンタメチルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロライド、」とあるを削除する。
- (2) 明細書第15ページ第15-18行に「エチレン (シクロペンタジエン) (ペンタエチルシクロペンタジエン) ジルコニウムジクロライド、」とあるを削除する。
- (3) 明細書第18ページ第1行に「インデン」とあるを「イリジン」と訂正する。
- (4) 明細書第23ページ第4行に「有金属」とあるを「有機金属」と訂正する。
- (5) 明細書第31ページ第14行に「フェニルクロライド」とあるを「フェニルメチルクロライド」と訂正する。
- (6) 明細書第31ページ第15-16行に「フェニルクロライド」とあるを「フェニルメチルクロライド」と訂正する。
- (7) 明細書第31ページ第20行に「有機塩化物」とあるを「無機ハロゲン化物」と訂正する。
- (8) 明細書第33ページ第3行に「これらの」とあるを「これらの」と訂正する。

する。

(9) 明細書第44ページ第2行に「オクティン」とあるを「オレフィン」と訂正する。

(10) 明細書第45ページ第23-24行に「チューブを入れ」とあるを「チューブに入れ」と訂正する。

(11) 明細書第48ページ第16行に「酸液に」とあるを「溶媒を」と訂正する。

方 式 水